

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-329433

(43)Date of publication of application : 15.12.1998

(51)Int.Cl.

B41M 5/40  
B05D 5/04  
B05D 7/04  
B32B 27/30

(21)Application number : 09-144353

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1997

(72)Inventor : SHIMOMURA TERUHIRO  
YOSHIMURA KOSAKU

(54) IMAGE RECEIVING SHEET MATERIAL AND METHOD FOR FORMING TRANSFER IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image receiving sheet material for improving adhesive resistance of an image receiving sheet while maintaining image quality high and a method for forming a transfer image.

SOLUTION: In the image receiving sheet material comprising a cushioning layer and an image receiving layer sequentially provided on a support, the cushioning layer contains vinyl chloride-vinyl acetate copolymer and adipate polyester in such a manner that weight-average molecular weight of the adipate polyester is 10000 to 20000. And, the method for forming a transfer image comprises the steps of bringing the sheet material into close contact with transfer material having ink layer thermal transferable by using the sheet, forming an ink image on the material by thermal transfer, and then retransferring the image to a permanent support.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-329433

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.*	識別記号	F I
B 4 1 M 5/40		B 4 1 M 5/26 H
B 0 5 D 5/04		B 0 5 D 5/04
7/04		7/04
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-144353

(22) 出願日 平成9年(1997)6月2日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 下村 彰宏

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム 株式会社内

(72) 発明者 吉村 耕作

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム 株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 受像シート材料及び転写画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 画質を高度に維持しながら、受像シートの耐接着性を向上させることができる受像シート材料と転写画像形成方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、クッション層および受像層を順次設けた受像シート材料において、クッション層が塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体およびアジピン酸ポリエステルを含有し、該アジピン酸ポリエステルの重量平均分子量が10000~20000である受像シート材料、及びこの受像シートを用いて熱転写可能なインキ層を有する転写材料を受像シート材料に密着させ、熱転写により該受像シート材料上にインキ画像を形成し、次いで該インキ画像を永久支持体上に再転写する転写画像形成方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、クッション層および受像層を順次設けた受像シート材料において、前記クッション層が塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体およびアジピン酸ポリエステルを含有し、該アジピン酸ポリエステルの重量平均分子量が10000～20000であることを特徴とする受像シート材料。

【請求項2】 熱転写可能なインキ層を有する転写材料を受像シート材料に密着させ、熱転写により該受像シート材料上にインキ画像を形成し、次いで該インキ画像を永久支持体上に再転写する転写画像形成方法において、前記受像シート材料が、請求項1に記載の受像シート材料からなることを特徴とする転写画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感熱転写記録システムにおいて有用な受像シート材料、及び色材を含有する感熱インキ層を熱ヘッドを用い、あるいはレーザー光を照射して受像シート材料上に転写して画像を形成し、次いで再転写して永久支持体上に画像を形成する画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年OA化の進展に伴い、電子写真方式、インクジェット方式、感熱転写記録方式等の各種記録方式を利用した複写機やプリンタ等がそれぞれの用途に応じて用いられている。この画像形成には色材が用いられ、通常、色材を含む組成物を溶融し、あるいは色材を蒸発、昇華させて粘着、吸着、染着等の作用により記録媒体、例えば紙やフィルムシート等の上に画像を得ている。

【0003】これらのうち、特に感熱転写記録方式は操作や保守が容易であること、装置の小型化、低コスト化が可能であること等の利点を有している。この感熱転写記録方式には、以下の2種類が従来から知られている。

すなわち、支持体上に溶融性インキ層を有する転写シートをレーザーあるいは熱ヘッドによりイメージワイズに（像様に）加熱して、該溶融性インキを感熱転写記録用受像シートに溶融転写する熱溶融型転写方式と、支持体上に熱拡散性色素（昇華性色素）を含むインキ層を有する感熱転写記録用インクシートを用いて、感熱転写記録用受像シートに前記熱拡散性色素を拡散転写する昇華型染料転写方式の2種類である。

【0004】昇華型染料転写方式は、熱ヘッドの熱的エネルギーの変化に応じて色素の転写量を変化させて画像の階調をコントロールすることができるので、シアン、マゼンタ、イエローの重ね記録を行うことによって、色の濃淡に連続的な変化を有するカラー画像が得られる利点がある。しかし、この方式には以下のような問題点がある。

①主として濃度階調を利用して画像の階調を再現するも

のであり、写真に類似する階調を好む民生用の一部の目的には適しているが、例えば面積階調のみで階調再現をしている印刷分野で使用されているカラーブルー用途には適していない。

②画像形成が染料の昇華を利用しているため、出来上がり画像のエッジシャープネスが十分ではなく、又、太線に比べ細線のベタ濃度が低くなる。このことは特に文字画像の品質に関して大きな問題点となる。

③画像の耐久性が低く、耐熱性や耐光性が要求される分野への展開が限定されている。

④感熱記録感度が熱溶融型転写方式に比べて低いため、将来期待されている高解像力サーマルヘッドを用いる高速記録材料として適していない。

⑤熱溶融型転写材料に比べ感材が高価である。

【0005】一方、熱溶融型転写方式は昇華型染料転写方式に比べて、感熱感度が高い、画像の耐光性が優れている、材料が安価である、等の利点があるが、一般的に以下のような欠点がある。

①階調再現が濃度階調ではなく2値記録であるため多階調性に劣る。

②通常、低融点の結晶性ワックスをインキ層の結合剤としているため熱印字の際の滲みにより解像力が低下し、転写画像の強度が低い。

③結晶性ワックス類を用いると結晶相の光散乱により透明な画像が得難い。

【0006】このような状況に鑑み、本発明者等は従来の昇華型染料転写方式や熱溶融型転写方式とは異なる、2値記録の面積階調のみで多階調性の顔料カラー画像が得られる新しい感熱記録材料として熱接着薄膜剥離方式を先に提案した（特願平5-263695）。この方式によれば、面積階調のみの顔料転写方式で従来の感熱転写記録方式の問題点が大幅に改善された多階調高品質カラー画像やモノクロ画像が達成され、これまでの民生用のみならず印刷分野におけるカラーブルー、版下原

稿、あるいは顔料の耐光性を活かしてカード分野、屋外ディスプレイ分野、メーターディスプレイ分野などへの展開が可能となる。

【0007】一方、これら各種の感熱転写記録材料に使用される被転写材についても種々の提案がなされており、また、受像シートのクッション性を上げて記録感度、ドット品質、階調再現性を良好させるために、例えばバインダー中に可塑剤を添加しクッション性をコントロールする技術が知られている。可塑剤の例としては、化学便覧応用編（日本化学会編）のP1034に掲げられているものの中から、各種選択して使用することが可能である。しかし、一般的に知られている可塑剤はほとんどのものが数百程度の分子量であり、これらを用いることによりクッション性は満足できるものの、可塑剤の受像層表面上への移行のため受像シート表面がべとつき、受像シートの耐接着性に問題が生じ、近年、受像シ

ートの可塑剤として使用されているセバシン酸ポリエステルの場合にもこの傾向がみられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、画質を高度に維持しながら、受像シートの耐接着性を向上させることができる受像シート材料及び転写画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、(1)

支持体上に、クッション層および受像層を順次設けた受像シート材料において、前記クッション層が塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体およびアジピン酸ポリエステルを含有し、該アジピン酸ポリエステルの重量平均分子量が10000~20000であることを特徴とする受像シート材料、および(2) 熱転写可能なインキ層を有する転写材料を受像シート材料に密着させ、熱転写により該受像シート材料上にインキ画像を形成し、次いで該インキ画像を永久支持体上に再転写する転写画像形成方法において、前記受像シート材料が、請求項1に記載の受像シートであることを特徴とする転写画像形成方法により達成された。以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】受像シート材料の支持体としては、化学的及び熱的に安定であり、かつ撓曲性を有する物質が用いられる。必要に応じて化学光線透過性であってもよい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリハロゲン化ビニル類、セルロースアセテート、ニトロセルロース、セロハン等のセルロース誘導体、ポリアミド類、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリイミド類、場合によりポリエチレンフィルムをラミネートした紙なども使用可能である。これらの中で特に好ましい物は、寸度安定性及び透過性において優れた2軸延伸ポリエチレンフタレートフィルムであるが、これらに限定されるものではない。

【0011】上記支持体の上には少なくともクッション層および受像層が順次設けられる。これら支持体とクッション層との接着力をあげる為に支持体にコロナ放電処理、グロー放電処理などの表面処理やあるいはアンダーコート層を設けることも可能である。アンダーコート層としては支持体とクッション層との接着力をあげるものならなんでもよいが、特にシランカップリング剤等が好適である。

【0012】次にクッション層について説明する。クッション層は、少なくとも塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体とアジピン酸ポリエステルとを含有する。塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体は、特に重合度が100~1000のものが好適である。また、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニル含量としては、5~40%、好ましくは、10~20%である。

【0013】塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体は、

(1) 常温での粘着性がほとんど無いこと、(2) 弾性率が比較的小さく、熱転写時に転写画像の凹凸に容易に追従可能なこと、(3) 相溶性の良好な可塑剤が豊富で実質的な弾性率のコントロールが容易なこと、等が挙げられる。もちろんクッション層中に受像シート支持体や、受像層との接着力を調整する為に、各種のポリマーや密着改良剤あるいは界面活性剤、離型剤を加えることも可能である。また弾性率を下げる目的で常温での粘着性が生じない範囲で粘着性ポリマーの一部併用も非常に有効である。

【0014】本発明のクッション層には、樹脂成分として上記の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体単独で使用してもよいが、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を主成分とし、この他にクッション層の特性を損なわない範囲でポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体あるいはエチレン-アクリル酸エステル等のエチレン系共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン系共重合体等の樹脂を混合してもよい。

【0015】また、クッション層には、塩化ビニル-酢酸ビニルの安定化剤として一般に知られるブチル錫系安定剤あるいはオクチル錫系安定剤等の有機錫系安定剤を添加することも有効である。

【0016】次に塩化ビニル-酢酸ビニル単独では、ヤング率が大きい為、クッション性が不十分であり、クッション性を補う等の目的で、可塑剤を添加する。本発明において、可塑剤としては、アジピン酸ポリエステルが使用される。アジピン酸ポリエステルは、重量平均分子量が10000~20000であり、好ましくは11000~19000、より好ましくは12000~18000である。アジピン酸ポリエステルの重量平均分子量が10000よりも小さい場合、アジピン酸ポリエステルが受像シートの表面に移行しやすくなり、受像シートの耐接着性が低下し、20000よりも大きい場合、塩化ビニル-酢酸ビニルに対する相溶性が不十分となり、またクッション性が低下するため、熱転写による画像を形成する際の画質が低下しやすくなり、かつ、クッション層の膜厚を厚くしなければならない等の問題がある。さらにクッション層には、アジピン酸ポリエステルと共に他に、受像シート表面に移行しがたい高分子可塑剤等をクッション層の特性を損なわない範囲で併用してもよい。

【0017】また、必要に応じて、クッション層のクッション性を有する層に補助バインダーとしてアクリルゴムや線状ポリウレタンを添加すると、可塑剤の添加量を低下させることができ、可塑剤の表面へのブリードを抑えられ、転写時のゴミ欠陥や表面粘着性悪化による耐接着悪化を防止することが可能となる。

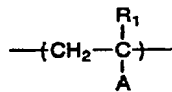
【0018】クッション層の厚さは1μmから50μmが好ましく、特に5μmから30μmが好ましい。この

理由の1つは受像シート材料上に転写された画像を永久支持体に転写する場合に永久支持体の表面の凹凸より厚くする必要があること、第2の理由は4色のカラー画像が重なる部分のレリーフ段差を十分に吸収しうる厚みが必要なためである。さらに第3の理由は十分なクッション性を得るためである。

【0019】次にこの上に設ける受像層について説明する。受像層の目的は永久支持体への再転写時に受像シート材料を剥離する際、クッション層と受像層の間で層間剥離をさせ永久支持体上の画像上に薄い受像層のみを残し、永久支持体の凹凸により、特別なマット処理をほとんどすることなく実際の印刷物の光沢に近似した画像を得ることにある。さらに第2の目的は画像の耐傷性の向上にある。受像層の素材としては種々の物質が基本的に可能であるが、受像層を構成する有機高分子物質としてポリビニルブチラル樹脂および／又は下記一般式(1)を繰り返し単位とする高分子化合物を含有することが好ましい。

【0020】一般式(1)

【化1】



R<sub>1</sub> : 水素原子またはメチル基

A : アミド結合を有する置換基または含窒素ヘテロ環

【0021】一般式(1)の高分子化合物は一般式

(2)で示される単量体を常法に従い適当な溶媒中又は無溶媒で重合開始剤の存在下で重合、もしくは他の単量体と共重合させることにより得られる。

【0022】一般式(2)

【化2】



R<sub>1</sub> : 水素原子またはメチル基

A : アミド結合を有する置換基または含窒素ヘテロ環

一般式(2)のAがアミド結合を有する置換基の場合としては例えばCONHR<sub>2</sub>、CONR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>が挙げられる。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は各々独立に水素、又は炭素原子数1~18のアルキル基、炭素数6~20のアリール基(該アルキル、アリール基はヒドロキシ基、炭素数1~6のアルコキシ基、ハロゲン、シアノ基の1つ以上、およびこれらの2種以上の組合せで置換されても良い)、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>が結合しては炭素数1~20のアルキレン、アラキレン(該アルキレン、アラキレンは分岐を有してもよく、またエーテル結合、-OCO-、-COO-、およびこれらの2種以上の組合せを含んでもよい)、又、Aが含窒素ヘテロ環の場合、インミダゾール類、ピ

ロリドン類、ピリジン類、カルバゾール類などが挙げられ、それらは炭素数1~5のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、ハロゲン、シアノ基及びこれら2種以上の組み合わせで置換されていてもよい。

【0023】一般式(1)のAのより好ましい範囲はアミド結合を有する置換基の場合、CONHR<sub>2</sub>、CONR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は各々独立に水素、又は炭素数1~10のアルキル基炭素数6~15のアリール基(該アルキル、アリール基はヒドロキシ基炭素数1~6のアルコキシ基)、Aが含窒素ヘテロ環の場合は、イミダゾール類、トリアゾール類が挙げられ、それらは炭素数1~5のアルキル基、炭素数6~10のアリール基で置換されていてもよい。

【0024】一般式(1)の具体例としては、(メタ)アクリルアミド、N-アルキル(メタ)アクリルアミド(該アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある)、N-アリール(メタ)アクリルアミド(該アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシフェニル基などがある)、N-N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド(該アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある)、N-N-ジアリール(メタ)アクリルアミド(該アリール基としては、例えばフェニル基がある)、N-メチル-N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-2アセトアミドエチル-N-アセチル(メタ)アクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)(メタ)アクリルアミド、N-(p-メチルフェニルスルホニル)(メタ)アクリルアミド、2および3および4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、1-ビニルトリアゾール、1-ビニル-3,5-ジメチルイミダゾール、ビニルピロリドン、4-ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等が挙げられる。

【0025】次に一般式(2)で示される単量体と共重合可能な他の単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる重合性不飽和結合を有する化合物が挙げられる。具体的には(メタ)アクリル酸エステル類、例えばアルキル(メタ)アクリレート、又は置換(メタ)アルキルアクリレート、(例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレ

ート、アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、 $t$ -オクチル(メタ)アクリレート、クロロエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、メトキシベンジル(メタ)アクリレート、クロロベンジル(メタ)アクリレート、フルフリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレートなど)、アリール(メタ)アクリレート(例えばフェニル(メタ)アクリレート、クレジル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレートなど)、スチレン類、例えばスチレン、アルキルスチレン(例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲノスチレン(例えばクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、テトラクロロスチレン、ペンタクロロスチレン、プロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、トリフルオロスチレン、2-ブromo-4-トリフルオロスチレン、4-フルオロ-3-トリフルオロメチルスチレンなど)、ヒドロキシスチレン等;クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えばクロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど)、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリルがある。

【0026】この様な一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体の好ましい具体例としては、N,N-ジメチルアクリルアミド/ブチル(メタ)アクリレート共重合体、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド/2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート共重合体、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド/ヘキシル(メタ)アクリレート共重合体、N-ブチル(メタ)アクリルアミド/ブチル(メタ)アクリレート共重合体、N-ブチル(メタ)アクリルアミド/2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート共重合体、N-ブチル(メタ)アクリルアミド/ヘキシル(メタ)アクリレート共重合

体、(メタ)アクリロイルモルホリン/ブチル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリロイルモルホリン/2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリロイルモルホリン/ヘキシル(メタ)アクリレート共重合体、1-ビニルイミダゾール/ブチル(メタ)アクリレート共重合体、1-ビニルイミダゾール/2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート共重合体、1-ビニルイミダゾール/ヘキシル(メタ)アクリレート共重合体等が挙げられる。また、一般式

(1)の単位の好ましい含有率は10~100モル%であり更に好ましくは30~80モル%である。一般式

(1)の単位の含有率が10モル%未満では画質品質が劣る。好ましい分子量の範囲としては1000~200000であり更に好ましくは2000~100000である。分子量が1000未満では製造が難しく20万を越えると溶剤への溶解性が低下する。

【0027】これらの樹脂と併用が可能な樹脂は種々あるが、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレンと酢酸ビニルあるいはエチレンとアクリル酸エステルあるいはエチレンとアクリル酸の如きエチレン共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルと酢酸ビニルの如き塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、スチレンとマレイン酸エステルの如きスチレン共重合体、体、酢酸ビニル共重合体、ブチラール樹脂、変成されたポリビニルアルコール、共重合ナイロン、N-アルコキシメチル化ナイロンの如きポリアミド樹脂、合成ゴム、塩化ゴム、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、マレイン酸樹脂、ヒドロキシスチレン共重合体、スルホンアミド樹脂、エステルガム、セルロース樹脂、ロジン、等が挙げられる。

【0028】これら樹脂に添加される一般式(1)の化合物は好ましくは5~50重量%でありこれ以上の添加では受像層表面がべとつき取扱い上支障をきたす。特に好ましい範囲としては10~30重量%である。

【0029】また、これら樹脂の中には各種界面における接着力の関係を満たす為に他の密着改良剤、離型剤、可塑剤、界面活性剤等を添加することができる。受像層に用いる塗布溶剤としては塗布時における塗布溶剤の下層への浸透によるクッション層と受像層の混ざり込みを防ぐ目的で、クッション層に用いた樹脂を溶解もしくは膨潤させないような塗布溶剤を用いることが必要である。例えば、各種の溶剤に対して比較的溶解性の良好な塩化ビニル-酢酸ビニルをクッション層に使用しているので、アルコール系塗布溶剤を使用することが好ましい。受像層の膜厚としては、0.1 $\mu$ m~10 $\mu$ mが好ましく、特に0.5 $\mu$ m~5 $\mu$ mが好ましい。膜厚が厚すぎると永久支持体の表面の凹凸感が損なわれ、光沢が出過ぎて印刷物近似性を悪くする。

【0030】永久支持体への転写時に受像シート材料の剥離で、クッション層の塩化ビニル-酢酸ビニルと受像層の有機高分子物質の間で層間剥離を起こさせるには各層間の密着力のバランスが重要であるが、層間密着力のコントロールにおいて重層塗布時の混合を防ぐ為に塗布溶剤の選択の他に、親水性ポリマーと親油性ポリマーあるいは極性ポリマーと非極性ポリマーの組み合わせといった素材の選択、又シランカップリング剤等の密着改良剤、フッ素系やシリコン系の離型硬化を有する各種添加剤、界面活性剤、可塑剤等をクッション層あるいは受像層に添加することが有効である。上記クッション層と受像層の間には、転写性の調整等の目的で、中間層を設けることもできる。

【0031】次に、本発明の転写画像形成方法に有用な、熱転写可能なインキ層を有する転写材料（以下、「熱転写シート」と称する）について説明する。

【0032】熱転写シートの支持体としては、従来の溶融転写や昇華転写用支持体として公知の種々の支持体が使用されるが、通常のサーマルヘッド転写感材と同様に厚み5 $\mu$ m前後の裏面に離型処理を施したポリエステル

フィルムが特に好ましい。

【0033】熱転写シートのインキ層に含まれる顔料としては種々の公知の顔料が使用でき、例えばカーボンブラック、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、アンスラキノン系、イソインドリン系などの顔料が挙げられる。これらは2種以上組み合わせで使用することも可能であり、又色相調整のため公知の染料を添加しても良い。

【0034】熱転写シートのインキ層に含まれる、軟化点が50℃～150℃の非晶質有機高分子結合体としては、例えばブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体の単独重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 $\alpha$ -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル及びアクリル酸、ブタジエン、イソブレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等との共重合体を用いることができる。これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。

【0035】これらの内、ブチラール樹脂やスチレン/マレイン酸ハーフエステル樹脂などが特に好ましい。こ

れら樹脂の軟化点は50℃～150℃の範囲で選ばれるべきである。150℃を超えると熱記録感度が低く、他方50℃未満ではインキ層の耐接着性が劣る。

【0036】これらインキ層には、熱印字の際のインキ層の支持体からの離型性及び熱感度向上の観点から種々の離型剤や軟化剤をインキ層総量に対して1重量%から20重量%の範囲で加えることも可能である。具体的には、例えばパルミチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩類、脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物、脂肪酸アミド類等の脂肪酸誘導体、高級アルコール類、多価アルコール類のエテル等誘導体、パラフィンワックス、カルナバワックス、モンタンワックス、ミツロウ、木ロウ、キャンデリラワックス等のワックス類、粘度平均分子量が約1,000から約10,000程度の低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等のポリオレフィン類、或いはオレフィン、 $\alpha$ -オレフィン類と無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の有機酸、酢酸ビニル等との低分子量共重合体、低分子量酸化ポリオレフィン、ハロゲン化ポリオレフィン類、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等長鎖アルキル側鎖を有するメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル又はパーフロロ基を有するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル類の単独もしくはスチレン類等のビニル系単量体との共重合体、ポリジメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン等の低分子量シリコンレジン及びシリコン変性有機物質等、更には長鎖脂肪族基を有するアンモニウム塩、ビリジニウム塩等のカチオン性界面活性剤、或いは同様に長鎖脂肪族基を有するアニオン、ノニオン界面活性剤、パーフロロ系界面活性剤等、から1種以上選択して用いることができる。

【0037】これら熱転写可能なインキ層の光学濃度は、白色支持体上に熱転写した際にその反射濃度が1.0以上となることが望ましい。また、膜厚は0.2 $\mu$ mから1.0 $\mu$ mの範囲が好ましい。1.0 $\mu$ mよりも大きな厚いインキ層においては面積階調のみによる階調再現性において、シャドウ部がつぶれやすかったり、ハイライト部がとびやすかったりして、結果的に階調再現性が劣ることになる。一方、0.2 $\mu$ mより下の膜厚では、所定の濃度を出すことが難しい。

【0038】これらの薄膜で所定の濃度を出すためには、該インキ層中、顔料が30重量部から70重量部、非晶質有機高分子結合体が25重量～60重量部で、必要に応じ添加される離型性物質や軟膜剤の総量が1重量部から15重量部であることが好ましい。顔料比率がこれ以下では上記所定の膜厚で所定の濃度を出すことが難しい。また、顔料の粒径は顔料の70%以上が1.0 $\mu$ m以下であることが必要である。粒径が大きい場合にはカラー再現時の各色の重なり部の透明性が損なわれ、かつ先の膜厚と濃度の関係の両者を満たすことが困難にな

る。

【0039】これら顔料の、非晶質有機高分子結合体への分散に関しては、適切な溶剤を加えて、ボールミルを初めとする塗料分野で使用される種々の分散方法が適用される。

【0040】上記熱転写可能なインキ層は主成分が顔料と非晶質の有機高分子結合体であり、かつ従来のワックス溶融型に比べ、顔料比率も高く、通常の溶融型に比べ熱転写時の粘度が $10^2 \sim 10^3$  cps のように低くなることはなく、 $150^\circ\text{C}$ の温度において少く共 $10^4$  cpsより10も高くすると、受容シートの熱接着性、あるいはカラー像作成の場合はインキ層間の熱接着性を利用した薄膜剥\*

#### 実施例1

(受像シートの作成)

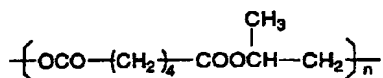
下記の組成を有するクッション層および受像層の塗布液を調整した。

(クッション層用塗布液)

- ・結合剤 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体〔重合度：300  
塩化ビニル/酢酸ビニル=86/14〕 25重量部  
(MPR-TSL、日信化学(株)製)
- ・可塑剤 〔一般式(3)に示すアジピン酸ポリエステル  
重量平均分子量：18000〕 12重量部
- ・界面活性剤 (商品名メガファックF-177P、  
大日本インキ化学工業(株)製) 4重量部
- ・溶剤 メチルエチルケトン 75重量部

【0042】一般式(3)

【化3】



【0043】(受像層用塗布液)

<高分子化合物(a)の合成>プロピレングリコールモノメチルエーテル170重量部を窒素気流下 $80^\circ\text{C}$ にて加熱攪拌し、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.07重量部を加え30分間攪拌し、

た。これにブチルアクリレート31.6重量部、N,N※

- ・結合剤 ポリビニルブチラール 16重量部  
(デンカブチラール#2000-L、電気化学工業(株)製)
- ・高分子化合物(a) 4重量部
- ・界面活性剤 (商品名メガファックF-177P、  
大日本インキ化学工業(株)製) 0.5重量部
- ・溶剤 n-プロピルアルコール 200重量部

【0045】厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを支持体上に、回転塗布機(ホエラー)を使用して上記クッション層用塗布液を300rpmで塗布し、 $100^\circ\text{C}$ のオーブン中で2分間乾燥した。得られたクッション層の膜厚は $20\mu\text{m}$ であった。

【0046】上記クッション層上に、回転塗布機(ホエ★

- ・ブチラール樹脂 12重量部  
(デンカブチラール#2000-L、電気化学工業(株)製)
- ・顔料

\* 離現像タイプの画像形成であるといえることができる。このことがインキ層の薄層化の効果と相まって、高解像力性を維持した上で、シャドウ部からハイライト部に到る広い階調再現を可能にし、かつエッジシャープネスを良好にし、更に100%の画像の転写を可能にすることにより、例えば4ポイントの小さな文字とベタ部の濃度の均一性を実現することができる。以下、本発明を実施例をもって更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0041】

【実施例】

※-ジメチルアクリルアミド24.4重量部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.07重量部を30分かけて滴下した。滴下終了後の30分後と、1時間後に更に2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.15重量部添加し、さらに4時間加熱攪拌し、下記の高分子化合物(a)の28%プロピレングリコールモノメチルモノエーテル溶液を得た。重量平均分子量は(ポリスチレン換算量)13000であった。

【0044】

★ラー)を使用して上記受像層用塗布液を200rpmで塗布し、 $100^\circ\text{C}$ のオーブン中で2分間乾燥した。得られた受像層の膜厚は $2\mu\text{m}$ であった。

【0047】(熱転写シートの作成)次いで下記の3種のインキ層用塗布液を調整した。



	A	B	C
シアン顔料 (C. I. P. B. 15:4)	12重量部	—	—
マゼンタ顔料 (C. I. P. R. 57:1)	—	12重量部	—
イエロー顔料 (C. I. P. Y. 14)	—	—	12重量部
分散助剤	ソルスバースS-20000 (ICIジャパン(株))	—	0.8重量部
溶剤	n-プロピルアルコール	—	110重量部

【0048】上記A, B, Cの顔料分散液各々10重量部に対しステアリン酸アミド0.24重量部、n-プロピルアルコール60重量部を加え塗布液とし、厚み5μmの裏面に離型処理されたポリエステルフィルム(帝人(株)製)に乾燥膜厚Aが0.36μm、Bが0.38μm、Cが0.42μmになるように塗布し熱転写シートを作成した。

【0049】まずシアンの熱転写シートと受像シートを重ね、副走査分割法によるサーマルヘッド記録装置(試作実験機)により印字した。この原理は75μm×50μmのヘッドを50μm方向に微小送り3μmピッチでオンオフすることにより面積階調のみの多段階変調を行う方式である。このシアンの熱転写シートを剥離し、受像シート上に面積階調のみよりなる画像を形成させた。次にマゼンタの熱転写シートをシアン画像が形成されている受像シートに重ね、位置を合わせて同様に印字し、該転写シートを剥離することにより受像シート上にマゼンタ画像、同様にしてイエロー画像を形成させ受像シート上に面積階調のみよりなるカラー画像を形成させた。次にカラー画像が形成された受像シートをアート紙と重ね130℃、4.5Kg/cmの圧で、4mm/secの熱ローラーを通した後、受像シートのポリエステルフィルムを剥しインク画像のついた受像層を転写し、アート紙上にカラー画像を形成させた。

#### 【0050】実施例2

可塑剤として、実施例1における一般式(3)で示されるアジピン酸ポリエステル(重量平均分子量:18000)の代わりに一般式(3)で示されるアジピン酸ポリエステル(重量平均分子量:12000)を用いた他は実施例1と同様にして受像シートを作成した。また、実施例1と同様にして熱転写方法でアート紙上にカラー画像を形成させた。

#### 【0051】比較例1

可塑剤として、実施例1における一般式(3)で示されるアジピン酸ポリエステル(重量平均分子量:18000)の代わりに一般式(3)で示されるアジピン酸ポリエステル(重量平均分子量:30000)を用いた他は実施例1と同様にして受像シートを作成した。また、実施例1と同様にして熱転写方法でアート紙上にカラー画像を形成させた。

#### 【0052】比較例2

可塑剤として、実施例1における一般式(3)で示されるアジピン酸ポリエステル(重量平均分子量:1800

0)の代わりに一般式(3)で示されるアジピン酸ポリエステル(重量平均分子量:8000)を用いた他は実施例1と同様にして受像シートを作成した。また、実施例1と同様にして熱転写方法でアート紙上にカラー画像を形成させた。

#### 【0053】比較例3

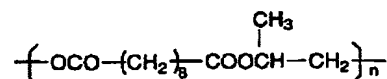
クッション層用塗布液に、可塑剤を使用しない他は、実施例1と同様にして受像シートを作成した。また、実施例1と同様にして熱転写方法でアート紙上にカラー画像を形成させた。

#### 【0054】比較例4

可塑剤として、実施例1における一般式(3)で示されるアジピン酸ポリエステル(重量平均分子量:18000)の代わりに一般式(4)で示されるセバシン酸ポリエステル(重量平均分子量:18000)を用いた他は実施例1と同様にして受像シートを作成した。また、実施例1と同様にして熱転写方法でアート紙上にカラー画像を形成させた。

#### 【0055】一般式(4)

【化4】



【0056】各実施例および各比較例において、受像シートを製造する際のクッション層用塗布液による塗布特性、受像シートの耐接着性、および得られたカラー画像に関して評価した。

#### 【0057】<評価方向>

画質：アート紙上のカラー画像を状態を目視により観察した。

○：画像良好。

△：画像やや良好。

×：画像不良。

【0058】耐接着性：受像シートの表/裏を重ね合わせ、80g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、40℃で1日経過後の接着の状態を目視により観察した。

○：受像シートの表/裏の接着が発生しない。

△：受像シートの表/裏の接着が部分的に発生した。

×：受像シートの表/裏の接着がかなり発生した。

【0059】塗布適性：クッション層塗布液の支持体に対する塗布状況を観察した。

○：高速塗布が可能である。

△：塗布液の粘度がやや高くなり、塗布速度がやや低下

した。

\*【0060】結果を表1に示す。

×：塗布液の粘度が高く、高速塗布が不可能である。 \* 【表1】

	可 塑 剤	重量平均分子量	画 質	耐接着性	塗布適性
実施例1	一般式(3)	18000	○	○	○
実施例2	一般式(3)	12000	○	○	○
比較例1	一般式(3)	30000	△	○	△
比較例2	一般式(3)	8000	○	△	○
比較例3	無し	—	×	○	○
比較例4	一般式(4)	18000	○	×	○

【0061】表1によれば、アジピン酸ポリエステル  
の重量平均分子量が18000、12000の場合、受像  
シートを製造する際のクッション層用塗布液による塗布  
特性、受像シートの耐接着性、および得られたカラー画  
像に問題はない。しかし、比較例1に示すように、アジ  
ピン酸ポリエステルの重量平均分子量が30000とな  
ると、得られるカラー画像の画質が低下し、比較例2に  
示すように、アジピン酸ポリエステルの重量平均分子量  
が8000となると、受像シートの耐接着性が低下し、  
比較例3に示すように、クッション層用塗布液に可塑剤  
を使用しない場合、得られるカラー画像の画質が低下  
し、さらに比較例4に示すように、クッション層にセバ

シン酸ポリエステルからなる可塑剤を使用すると、受像  
シートの耐接着性が低下している。

【0062】

【発明の効果】以上の通り、本発明の受像シートによれ  
ば、クッション層に塩化ビニル酢酸ビニルとアジピン  
酸ポリエステルとを含有するので、クッション層のクッ  
ション性が保持され、かつアジピン酸ポリエステルの受  
像シート表面への移行がなく、受像シートの耐接着性に  
優れている。また、本発明の転写画像形成方法によれ  
ば、転写により形成される画質を高度に維持することが  
できる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**